

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-176451

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/80
C23C 28/02

(21)Application number : 09-341140

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 11.12.1997

(72)Inventor : YAMADA KATSUYA
OKUBO SOICHIRO
MATSUI YASUYUKI
HARADA KEIZO
YAMANAKA SEISAKU

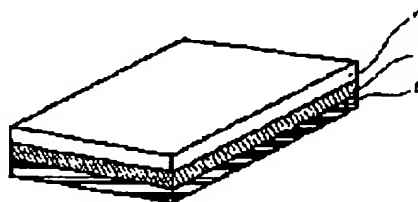
(54) METAL POROUS BODY HAVING INCLINED STRUCTURE, AND MANUFACTURE THEREOF, AND BATTERY BOARD USING THE METAL POROUS BODY

(57)Abstract:

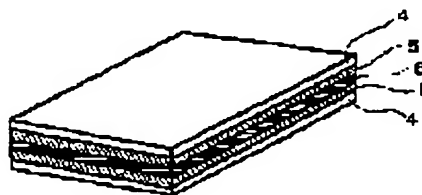
PROBLEM TO BE SOLVED: To optimally collect the charge generated by the active material with increase in the surface area of a board by filling the active material in a metal porous body, having a fin which has a mean length at a specified ratio in relation to the cell radius in a framework part of a cell and having a metal filling density to be changed in the thickness direction to form a battery board.

SOLUTION: As a raw material for a metal porous body having an inclined structure, a foaming urethane having the inclined structure that a surface area thereof is changed in one way and having the inclined structure that a surface area is large at a central part thereof and the surface area of a surface and back surface are small is used. This metal porous body is formed of a part 4 formed with only a slight remains cell film, which is not broken by the ultraviolet ray treatment, and a part 5 in which a cell film is left at 20-60% of the initial time, and a part 6, in which the cell film is left at 70% of the initial time or more. When this metal porous body is used for battery board, when the part 4, in which only a slight cell film is left, is first charged with an active material for compression, metal cell of the part 6, in which the cell film at 70% or more of the initial time is left, is broken so as to form a collector. It exhibits effectiveness for capacity maintenance and the like at repeated chargings and dischargings a battery.

(a)



(b)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-176451

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/80

H 0 1 M 4/80

C

C 2 3 C 28/02

C 2 3 C 28/02

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-341140

(22) 出願日

平成9年(1997)12月11日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 山田 克弥

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 大久保 総一郎

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 松井 康之

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 上代 哲司 (外2名)

最終頁に続く

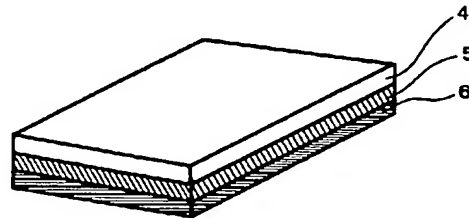
(54) 【発明の名称】 傾斜構造を有する金属多孔体とその製造方法及びそれを用いた電池用基板

(57) 【要約】

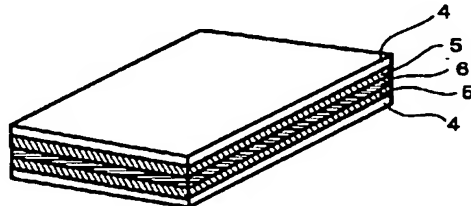
【課題】 電池用電極基板に用いる集電性を高めた金属多孔体を提供する。

【解決手段】 金属発泡体のセル骨格にセル半径の1%~25%の平均長さを持つフィンを有し、且つ厚み方向に金属の充填密度が変化している傾斜構造を持つ金属多孔体を用いる。この金属多孔体は表面を覆う金属と内部の金属との2層になっているものでも構わない。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のセルを組み合わせた三次元網状構造の金属多孔体であって、そのセルの骨格部分に、セル半径の1%～25%の平均長さを持つフィンを有し、且つ厚み方向に金属の充填密度が変化していることを特徴とする傾斜構造を有する金属多孔体。

【請求項2】 前記金属の充填密度が連続的に厚みの中央部で大きくなっている請求項1に記載の傾斜構造を有する金属多孔体。

【請求項3】 前記金属の充填密度が、表層部から裏面部へ1方向に変化している請求項1に記載の傾斜構造を有する金属多孔体。

【請求項4】 前記金属は、表面を覆う金属と、内部の金属の2層となっている請求項1に記載の傾斜構造を有する金属多孔体。

【請求項5】 発泡ウレタンを基体として、これに

a) 導電処理をした後、電気メッキ処理する手段、
b) 無電解メッキし、さらに電気メッキ処理する手段、
c) 物理蒸着メッキした後、さらに電気メッキ処理する手段、

d) 金属粉を含む塗料のペーストを塗装した後、焼結する手段、

e) 金属化合物を含む塗料のペーストを塗装した後、還元焼結する手段、

f) 物理若しくは化学気相蒸着法により、金属若しくは金属化合物を被覆した後、焼結若しくは還元焼結する手段、のいずれか若しくはその組み合わせを用いて作製される金属多孔体において、使用する発泡ウレタンの破膜処理を紫外線処理若しくは超音波処理にて行ったことを特徴とする傾斜構造を有する金属多孔体の製造方法。

【請求項6】 前記破膜処理が紫外線処理であって、その後物理的衝撃及び振動、膨潤のいずれかの手段若しくはその組み合わせを用いることを付加する請求項3に記載の傾斜構造を有する金属多孔体の製造方法。

【請求項7】 電池に使用する極板に、請求項1または2に記載の傾斜構造を有する金属多孔体を用いていることを特徴とする電池用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルターや電池用基板等に用いる金属多孔体とその製造方法及び、その金属多孔体を用いて作製した電池用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】金属多孔体は、種々の工業的に行われている手段があるが、主なものは、金属粉を固めて焼結する方法、樹脂若しくは可燃物を素材としてこれに金属を付加し、後に樹脂若しくは可燃物を除去する方法、金属の繊維を固める方法などが挙げられる。特に、その用途として、高度の気孔率を要求されるため、樹脂若しくは可燃物を素材としてこれに金属を付加し、後に樹脂若し

くは可燃物を除去する方法が大きなシェアを占める。

【0003】この手段には、さらに種々の方法がある。素材としては、樹脂の発泡体例えばウレタンフォームがあり、また樹脂若しくはカーボンの繊維を不織布として用い、これに以下の手段で金属の付加を加える。

a) 導電処理をした後、電気メッキ処理する手段、

b) 無電解メッキし、さらに電気メッキ処理する手段、

c) 物理蒸着メッキした後、さらに電気メッキ処理する手段、

d) 金属粉を含む塗料のペーストを塗装した後、焼結する手段、

e) 金属化合物を含む塗料のペーストを塗装した後、還元焼結する手段、

f) 物理若しくは化学気相蒸着法により、金属若しくは金属化合物を被覆した後、焼結若しくは還元焼結する手段、また、これらの単位操作を組み合わせることで、多種多様の工程がとれる。カーボン繊維を用いる場合は、素材自体が導電性を持っているため、導電処理は特に必要としないが、樹脂を用いる場合は導電性の処理を必要とする。導電処理には、カーボンや金属粉の付着を行う。無電解メッキもその1手段であり、物理蒸着も同様である。樹脂若しくは可燃物はこのような導電処理で電解メッキを行うことができる。

【0004】別の手段として、素材に金属粉若しくは金属化合物を含むペーストを塗着させ、これを還元雰囲気の中で焼結することも行われる。素材に付着している金属若しくは金属化合物は、還元されつつ金属同士が結びついて金属多孔体となる。さらには、メッキと金属焼結を組み合わせた手段も取りうる。これらの組み合わせは、用いられる金属多孔体の仕様に合わせて、骨格強度、展延性等の機械強度、導電性、集電性といった電気的特性から判断される。

【0005】こうしてできた金属多孔体は、金属の強度、耐熱性、電気伝導性、を持ちつつも、大きな気孔率を持つことにより、その特性を生かした素材として用いられる。最近では、金属がNiでできている金属多孔体を、ニカド電池や水素電池といわれる2次電池の集電基板として用いられている。その他、再生可能なフィルターとしても用途がある。

【0006】このような多くの製法を用いてできた金属多孔体の中で、特に電池用極板として使用するのに適当なものは、発泡ウレタンに導電処理した後、Niの電気メッキを施し、その後ウレタンを焼却し、還元することで得られるNi金属多孔体である。金属骨格の強度と、ウレタンの発泡セルをそのままの形状で維持することによる気孔率の大きさにより、電池の構成物である活物質を多くその気孔中に取り入れられること、及び発生した電力を三次元網目構造の骨格で集電することで適した構造といえる。

【0007】ここで用いられる発泡ウレタンは、ウレタ

ン樹脂を発泡させることにより、気孔率の大きな弾力性をもった構造物として利用されるとともに、その発泡セルのセル膜を除去することにより、金属多孔体の素材として利用できる。

【0008】そのウレタン発泡体の破膜方法は、種々存在するが、工業上有用とされている方法には、爆発性のガスを用いて、爆発エネルギーによる破膜を用いることが多い。その他、アルカリ等の化学薬品処理による方法、高速流体の圧力を利用する方法などが知られている。

【0009】その数例を挙げれば、特公昭43-6554号公報には、化学処理の例として、水、アルカリ性水酸化物、水溶性グリコール及び脂肪族アルコールを用いてこれにウレタンフォームを漬け、残膜を除去する方法が開示されている。特公昭45-41117号公報には、不活性溶剤中に濃硫酸を分散させ、これと発泡ウレタンを接触させて破膜処理を行う開示がある。また別の手段として、ポリウレタン発泡体の表面にアセチレンガスと酸素の混合ガスを火炎状で接することによって破膜、というよりもむしろガスの爆発による破膜の手段を開示している（特公昭43-16324号公報）。さらには、その手段をより安定化するために、まずウレタンフォームを不燃性の液体で湿らせておき、そこに前記爆発処理をする事により、フォームの骨格が熱による損傷を軽減できる方法も開示されている（特公昭43-13395号公報）。

【0010】このように、発泡ウレタンの破膜は、種々の方法で行われており、その破膜状態も膜のこりのない骨格部分のみを残した連通孔となっている。この中で、爆発処理における破膜方法は、樹脂本来の素材特性を生かしたものである。すなわち、ウレタン樹脂の機械強度、伸びといった本来の特性を維持した状態で破膜だけを行う方法だからである。

【0011】ところが、爆発処理による発泡ウレタンの破膜では、破膜するパワーである爆風とともに、熱の発生を伴い、発泡ウレタンの骨格部に残る破膜残部を熱による溶融で骨格部に吸収してしまう。このため、骨格としては十分な強度を得られ、結果として良好で均一な破膜された発泡ウレタンが出来上がる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記の電池用基板として用いる場合にさらなる要求が出されている。それは、電池用基板として、その集電性を大きくするために、基板の表面積をできるだけ大きくする必要がある。電池用基板の表面積を大きくするためには、素材となる発泡ウレタンの単位あたりの表面積を大きくする必要がある。その1つの方法は、ウレタンを発泡させる段階で、できるだけ細かい発泡セルにすることが解決方法である。ところが、発泡セルの大きさを小さくすることは、ウレタン樹脂の平均分子量や分岐の度合い等の選

択、発泡に用いる気化溶剤の選択等多くの要素を持ち、また、それが成立しても、爆発処理による破膜はセル径が小さくなることで、より困難なものとなる。さらには、金属多孔体に活物質を詰め、金属多孔体を圧縮し、活物質と金属多孔体の間に残る気孔をできるだけ排除する工程がある。この時に、発泡セルの大きさを小さくすると活物質はセル中に入りにくくなることも問題であるが、セルの径に比例して骨格の太さも細くなるので、加圧に耐えず骨格が寸断される確率が高くなる。骨格の寸断は、基板としての集電性の低下を招き不都合となる。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、複数のセルを組み合わせた三次元網状構造の金属多孔体であって、そのセルの骨格部分に、セル半径の1%~25%の平均長さを持つフィンを有し、且つ厚み方向に金属の充填密度が変化していることを特徴とする傾斜構造を有する金属多孔体を提供する。前記金属の充填密度が連続的に厚みの中央部で大きくなっている傾斜構造を有するものと、前記金属の充填密度が、表層部から裏面部へ1方向に変化している傾斜構造を有する金属多孔体ができるが、使用の状況によりつごうの良いものを選べばよい。さらに使用状況によっては、金属多孔体の骨格表面部分と、骨格内部の金属が異なるものでもよい。

【0014】このような金属多孔体を製造するには、使用する発泡ウレタンの破膜処理を紫外線処理若しくは超音波処理にて行ったことを特徴とする。これらの破膜処理によれば、セル膜は骨格部に近い膜の残部を1%~25%残して破膜しフィン状となり、その部分だけウレタンの単位体積あたりの表面積が増す。そして、破膜の条件を調節することにより、セル膜を残すことが可能で、処理方向により片側に未処理のセル膜を残すものと、両側からの処理による厚み方向の中央部に未処理のセル膜を多く残すものができる。セル膜は1つのセルに対して、数個から十数個あり、セル同士はそのどこかでとなりのセルとの間のセル膜が破膜されているので、全てが閉塞されたセルはほとんどない状態である。

【0015】そして、この発泡ウレタンを用いて、

- a) 導電処理をした後、電気メッキ処理する手段、
- b) 無電解メッキし、さらに電気メッキ処理する手段、
- c) 物理蒸着メッキした後、さらに電気メッキ処理する手段、
- d) 金属粉を含む塗料のペーストを塗装した後、焼結する手段、
- e) 金属化合物を含む塗料のペーストを塗装した後、還元焼結する手段、
- f) 物理若しくは化学気相蒸着法により、金属若しくは金属化合物を被覆した後、焼結若しくは還元焼結する手段、のいずれか、若しくはその組み合わせを用いて、金属多孔体とする。さらには破膜処理が紫外線処理であって、その後物理的衝撃及び振動、膨潤のいずれかの手段

若しくはその組み合わせを用いることを付加することも好ましい。

【0016】こうしてできた金属多孔体は、金属の付着量が前記発泡ウレタンの表面積に比例するので、破膜された発泡ウレタンが厚み方向で表面積を変えることにより、金属多孔体の表面積も厚み方向で変化する傾斜構造をとることになる。この金属多孔体に活物質を充填し、電池用基板とすると、基板の表面積が増加すると共に、さらに活物質により発生する電荷を集電するのに都合の良い構造となる。

【0017】その一例として、片側に金属が多く付着している場合は、少ない側から一方的に活物質を詰める方法があり、他の側にはあまり活物質が入り込まない状態で加圧すると、空孔がつぶされ片側はほとんどが金属となり極板の状態になる。金属多孔体の厚み方向の中央に金属が多く付着している場合には、両側から活物質を詰めることができ、活物質が多く入り込めない中央部分が、圧縮により同様に空孔がつぶされ、ほぼ金属だけの極板の状態とすることができる。片側若しくは中央に集電用の金属板を設置し、その反対側若しくは両側に金属多孔体を設置して集電する構造も考えられるが、金属板と金属多孔体の接合が難しいし、且つ接続抵抗が大きくなる。これに対し、本発明は、これらが一体に成形できる上、金属量が連続的に変化する構造であるため、電気抵抗の面でも有利である。

【0018】

【作用】

【発明の実施の形態】本発明の素材となる部分的に破膜された発泡ウレタンは、以下のように作製する。まず、破膜処理されていない発泡ウレタンをシート状若しくは板状にする。シートは長尺状に切り、ロール巻きすると連続的に処理できる。

【0019】未破膜の発泡ウレタンに紫外線若しくは超音波を当てる。紫外線の場合は、照射する光源の強さにもよるが、セル膜の薄い部分から樹脂分子の分解が進む*

*ので、骨格に近いセル膜はやや厚めのため、分解せずにフィン状となって残る。超音波の場合は、セル膜が振動し、その振動の節の部分が疲労劣化し、破膜する。その節の部分は、骨格部の根本でなく、やや離れた位置にあり、節と骨格の間がフィン状となって残る。その大きさは、発泡ウレタンのセル半径の1%から25%程度の長さになる。そして、紫外線若しくは超音波の処理条件を調整することにより、片側から操作した場合には、反対側のセル膜の残る確率が増し、両側から操作した場合には中央部にセル膜の残る確率が増す。紫外線の場合には、照射する側に近いほどセル膜が破壊され、遠くなるにつれてその破壊されるセル膜が減少するので、残存セル膜の数が厚み方向に傾斜構造を取らせるものとなる。超音波の場合には、表面のセル膜が破壊され、その膜が除去されることにより、次のセル膜が破壊されていく工程をたどるので、表面部から厚み方向に破膜が順次進んでいく。従ってこの操作でも深さ方向に順次破膜数が減っていく構造となり、残存セル膜の数が厚み方向に傾斜構造を持つことになる。

20 【0020】紫外線を用いる場合は、光源として樹脂の紫外線硬化に用いるような紫外線ランプを用いればよく、表1に、その例を示す。特に発光時の最大エネルギーピークの波長域が近紫外線の領域にあるものが効率が良い。これらの紫外線ランプの他にエキシマレーザも紫外線を発光するが、ウレタンの破膜における効果が異なるため、ここには含めない。

【0021】紫外線の光量は、ウレタン樹脂の種類にも影響するが、多すぎれば、セル膜を全て破壊し、傾斜構造をとれないばかりでなく、骨格部をも破壊する。少なすぎれば、破膜できない。実験した例では、厚さ3mmのエステル系ポリウレタンフォームに高圧水銀ランプを用いて破膜した場合、その積算光量は、 $0.6\text{ J/cm}^2 \sim 18\text{ J/cm}^2$ の範囲において良い結果を示した。

【0022】

【表1】

紫外線の光源	最大エネルギーピークの波長域 (nm)
カーボンアーク燈	370~380
キセノンランプ	800~900
紫外蛍光ランプ	290~380
メタルハライドランプ	360~380
低圧水銀ランプ	200~300
高圧水銀ランプ	300~400&500~600
超高圧水銀ランプ	300~450&500~600

【0023】紫外線の照射は、光源、光源と被照射体との距離、照射時間、裏面側の反射の使用、それに用いるウレタン樹脂の特性が変動因子となる。目安として、紫外線硬化用高圧水銀ランプを用い、1~30cm好ましくは2~30cmの距離で行うのがよく、照射時間は1秒~5分程度で行うのが好ましい。もちろん、連続シートに照射する場合は、その送り速度にあわせ、トータル

の照射時間で管理すればよい。また中央部にセル膜を多く残す場合には、光源を近くし照射時間を短くし、裏表の2面から照射すれば達成できる。

【0024】また、意識的に紫外線の積算光量を少なくし、残ったセル膜を物理的な衝撃及び振動、膨潤のいずれかで除去することも、骨格部の劣化を避ける意味で好ましい。この手段で、物理的な衝撃及び振動は、超音

波、マイクロ波、空気振動、加圧、などが挙げられるが、超音波若しくは、エアブローなどが効率よく好ましい。また、膨潤については、ウレタン樹脂を膨潤させる液体なら何でも良いが、水、有機溶剤、及びその混合物から選択するのが好ましく、次工程で粉末塗布やペースト塗布等の処理をする場合は、有機溶剤中に樹脂を溶解することにより、馴染みをよくするか、塗着をよくする手段として好ましい。さらには、ペースト等の処理を後工程に有する場合は、そのまま後工程で、ペースト中の溶剤で一括処理も可能である。

【0025】超音波を用いて破膜する場合、その発振源は、超音波洗浄機や超音波ホモジナイザーに用いられるトランスジューサーを利用すると簡便である。10～150kHzがよく用いられる。このトランスジューサーを液中に漬け、その上若しくは下をシート状にした発泡ウレタンを通過させ、破膜する。破膜に要する時間は、例えば出力300W、発振端子の有効断面積5.2cm²のトランスジューサーを用いた場合、厚さ3mmのシートで数秒乃至数分で充分である。この場合も、連続処理においては、トランスジューサーの出力をあげることや、発振端子の面積の増大あるいは複数のトランスジューサーを並べることで通過速度に対応できる。また、浸せきする液体の選択も効率を変化させうるし、次工程の処理を組み合わせることも可能である。例えば、水の代わりに湯を用いたり、フェノール樹脂水溶液を用いればより破膜は効率よく行える。尚、フェノール樹脂水溶液等ウレタン樹脂を膨潤させる液体の場合は、処理後にエアブロー等で液体を除去し、乾燥させれば元の寸法に戻しうる。短時間であるので、膨潤効果は、あまり期待できない。そして、ここでできた破膜された発泡ウレタンは、紫外線処理によるウレタンの分子を分解した低分子物、分解生成物、ラジカル等の発生はなく、汚れ等も超音波による洗浄作用で、骨格表面が清浄な破膜された発泡ウレタンとなる。

【0026】こうして得られた骨格部にセル半径の1%から25%の平均長さのフィン状部分を有し、かつ傾斜構造を有する破膜された発泡ウレタンは、従来の爆発処理による発泡ウレタンの骨格部分より表面積が大きくなる。特に、未処理のセル膜が残っていると、セル膜の裏表が表面積としてカウントされるので、フィン部以上に効果的に表面積を増すことになる。本発明に用いる発泡ウレタンのように、残存セル膜が傾斜構造として残っている場合は、表面積が厚み方向で大幅に異なるものとなる。

【0027】図1に本発明に用いる発泡ウレタンの骨格部の拡大図を示すが、破膜された発泡ウレタンの骨格1はその断面のようにほとんどが3つのセルの境界にあたるため、三角形に近い形状をなし、その先端部はセル膜の残部がフィン2となって残っている。これに対比して、図2に従来の破膜された発泡ウレタンの骨格部を示

す。骨格部は図1と同様に三角形に近い形状を示すが、骨格1のみでフィンの存在は無い。

【0028】このフィンの長さは、前述のように、紫外線の照射による分解の進行度合い、超音波の振動の節の位置により幅を持っている。本発明の範囲では、以下のようにその長さを規定する。発泡ウレタンは樹脂の泡の集積したもので、泡1つを取ると、図3のようなセルとなる。周囲の泡との境界に骨格1があり、骨格間にセル膜3がある。セルの径Dは用いる発泡ウレタンの発泡条件により変わる。セル膜は、その幅が、セルの径Dより小さく、このような発泡体では、セル膜の幅はセル半径D/2程度にしかない。セル膜の幅は、コントロールが難しいが、セル径は、発泡条件によりコントロールができるので、これを尺度とした。この尺度をもとに本発明による破膜処理を行った発泡ウレタンのフィンの長さは、平均1%～25%の範囲となっている。但し、平均15%を越える確率は低い。

【0029】そして本発明の厚み方向に傾斜構造を有する金属多孔体の素材として、図4にセル膜の残存率の異なるフィンを持つ発泡ウレタンの2種類の構造例を示す。図4(a)は1方向に表面積が傾斜構造を取る例であり、図4(b)は中央部の表面積が大きく、裏表が表面積の小さい傾斜構造を取る例である。紫外線若しくは超音波による処理を受ける面に近いほどセル膜の破膜率が高く、破膜されないセル膜がわずかに残る部分4と、初期の20～60%程度のセル膜が残る部分5と、初期の70%以上のセル膜が残る部分6、の3領域に分けて示しているが、実体は連続的に変化している。

【0030】図5に、図4で示した3領域の破膜状況の拡大図を示す。図5(a)は図4の部分4に相当し、図5(b)は同じく部分5に相当し、図5(c)は同じく部分6に相当する。骨格7は図では平面状にしているが、実際は立体的に延びている。この骨格にセル膜9があり、破膜されるとセル膜9の一部が残り、フィン部8となる。そして破膜された部分は空孔10となって隣接するセル膜と連通する。

【0031】このようにして得られた、フィンを持つ発泡ウレタンに有する表面積に傾斜構造を持つ発泡ウレタンを用いて、従来の技術による金属付着処理を、爆発処理で作製した破膜された発泡ウレタンと同様の工程をとって金属多孔体とすることができる。その手段は、前記したように多数の組み合わせがあるが、特に本発明は、シート状で処理できることが、爆発処理による破膜処理とは異なる。即ち、後工程と連続的に工程を組むことが可能である。

【0032】次に、以下のような工程で金属多孔体とする。破膜された発泡ウレタンは、シート状でもブロック状でも良いが、ブロック状の場合は、ブロックの一部を掴む器具が必要である。シート状の場合は、端部を装置に導入すれば、その後はシートをつなぐだけで連続的に

処理できる。以下の工程で全て同様に扱えるが、ここでは、手段別に説明する。

【0033】(a) 導電処理した後、電気メッキ処理する手段

破膜された発泡ウレタンを、導電処理する手段としては、導電材料として、金属粉、カーボン、グラファイト等を付着させる方法があげられる。金属粉を付着させる場合、後工程における金属のメッキに影響しなければ、どんな金属でも良いが、メッキされる金属と同一の種類を選ぶことが賢明である。後工程の金属と合金化する等の問題がある場合は、カーボン、グラファイト等の焼成工程で焼却される材料を選ぶ。用途によっては、意識的に合金粉末を用いても良い。また、金属とカーボン等の混合物でも可能である。

【0034】導電材料を、発泡ウレタンに塗着するには、少量の樹脂を混合し、溶剤等でペースト状にすればよい。ペーストを塗布したのち、ロール等で余分なペーストを除去乾燥し、これを陰極として電気メッキする。本発明になる破膜された発泡ウレタンは、フィン部にも未破膜のセル膜にもペーストが塗着しているので、メッキ面積が拡大される。発泡ウレタンの骨格部は、中心部が樹脂であり、フィン部は樹脂の部分が少ないが、導電部分は表面のペーストが塗着された部分であるので、メッキ量も単位体積あたりでは増大する。

【0035】メッキ後は、水洗と乾燥をした後、焼却炉にて内部の樹脂を分解除去する。この時、導電ペースト材料として金属粉を用いていれば、メッキ金属との合金化が予測される。カーボンや同一金属であれば単一金属の金属多孔体となる。その後、還元雰囲気中で金属酸化物を還元することで金属多孔体は完成する。フィン部にも未破膜のセル膜にも金属が付着するので、その分が金属多孔体の表面積を増大させる。特に残っていたセル膜部分に付着した金属が表面積増加の効果を大きくさせる。

【0036】(b) 無電解メッキし、さらに電気メッキ処理する手段

無電解メッキは、破膜処理された発泡ウレタンを直接に処理できる。手法として公知のカニゼンメッキ法によりウレタン骨格上に0.1～数 μm 厚み程度の金属膜を形成することで、導電性が付与できる。これにより電気メッキが可能となり、その後の工程は、前記(a)の電気メッキ以降の工程と同様である。

【0037】(c) 物理蒸着した後、さらに電気メッキする手段

物理蒸着には、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着等がある。いずれも減圧若しくは真空中で行う操作であるので、後工程との接続は困難である。例えば、スパッタリング法では、Arガスを導入した1～0.1Pa程度の減圧下でプラズマ放電により金属ターゲットから金属粒子を飛散させることで、ウレタン上に

金属皮膜を形成することができる。この時、好ましくはウレタンを約200℃程度に加熱することにより金属皮膜の密着性を向上させることができる。この金属皮膜により、ウレタンへの導電性が付与され、その後の工程は、前記(a)の電気メッキ以降の工程と同様である。

【0038】(d) 金属粉を含む塗料のペーストを塗装した後、焼結する手段

手段(a)で用いた導電処理ペーストのうち、金属粉を用いているものが類似する。しかし、単なる導電処理と異なり、この工程だけで厚肉の金属層を形成する方法である。そのためにはペーストは金属粉濃度を高くし、塗着も厚めに付ける必要がある。このため、破膜された発泡ウレタンのフィン部は、その長さが長すぎると、ペーストの塗着により骨格部に埋め込まれてしまうので、この手段を取る場合は、フィンの長さが長すぎないものが好適である。好ましくは、セル半径の10%以下に押さえた方がよい。未破膜のセル膜は、ペーストの塗着で破膜され無い場合は、骨格部に埋め込まれず膜面全体にペーストが塗着するので、表面積拡大に大きな効果を生み出す。

【0039】ペーストを塗着した後、ロール等で余分なペーストを除去乾燥し、焼結炉中で樹脂を分解除去する。この時は、金属の焼結があるので、還元雰囲気を用いると良い。ペーストはフィン部にも塗着されているので、金属多孔体はフィン部の残った状態で形成される。なお、金属多孔体は、この状態であると金属粉同士の焼結力が不十分な場合があるので、この金属多孔体を陰極としてさらに電気メッキすることにより、所定の金属量とする手段もある。また、使用用途により、ベースに形成した金属が使用環境に不適切であったり、劣化するおそれがある場合や、用途に悪影響を与える場合、それをカバーしうる別の金属を電気メッキする手段もある。

【0040】(e) 金属化合物を含む塗料のペーストを塗装した後、還元焼結する手段

前記(d)の手段とはほぼ同じであるが、使用するペーストに含ませる金属部分を金属化合物とする。金属酸化物、金属炭化物、金属硫化物、金属塩化物、金属リン化合物等の他に、酸化合物でも錯塩でも良いが、後工程で樹脂を分解焼却する際、金属に融合するような副生成物を生ずるものは好ましくない。これらの粉末を用いたペーストを発泡ウレタンに塗着させる。後は手段(d)で用いた方法と同様にして金属多孔体を得る。これも手段(d)と同様に、得られた金属多孔体を陰極として電気メッキすることも強度を向上させる手段として好ましい。また、使用用途により、ベースに形成した金属が使用環境に不適切であったり、劣化するおそれがある場合や、用途に悪影響を与える場合、それをカバーしうる別の金属を電気メッキする手段もある。

【0041】こうしてできた金属多孔体は、爆発法により得られた破膜ウレタンフォームを用いて作製した金属

10

20

30

40

50

多孔体に比べ、フィンの部分と、残存セル膜の部分による表面積が拡大される。本発明のように、厚み方向に残存セル膜の比率が変化している素材を用いると、出来上がった金属多孔体の厚み方向に金属の表面積が変化し、金属の付着量も傾斜構造をとり、わずかながら気孔率も傾斜構造を取るものとなる。そして、表面積が増大することによる効果は、この金属多孔体を基板として作製した電池の集電効果に現れる。

【0042】特に、電池用基板として用いる場合、図4(a)のようにできた金属多孔体は、残存セル膜の少ない部分4側から活物質を詰め込んでいくと、残存セル膜の多い部分6には活物質が入り込まないが、これを圧縮すると部分6は金属のセルが破壊され、金属の板状になる。従ってこの部分6が集電体として有効になる。図4(b)のように中央部にセル膜が集中する金属多孔体の場合は、両側から活物質を詰め込み、圧縮することで、中央部が集電体となる。

【0043】

【実施例】(実施例1) 1インチ当たり42セルのエステル系発泡ウレタンを用い、爆発処理による破膜を行*20

*い、破膜された発泡ウレタンから厚み3mmのシートを切り出し、これを比較サンプル(Z)とした。同じ破膜前の発泡ウレタンブロックから、厚み3mmのシートを切り出し、これに紫外線を当て破膜処理した。処理装置は、アイグラフィックス社のUV硬化装置を用い、使用した光源は高圧水銀ランプH03-L31(3kW)120W/cmである。照射距離を50mm取り、被照射物の裏側は、紫外線が反射せぬように解放にして表2に記載の時間の照射を行い、その後被照射物を裏返してさらに同じ時間照射した。但し、サンプルDとEは表側のみの照射とした。破膜された発泡ウレタンのフィンの平均長さは、厚み方向に変化しているが、全体を平均し、セル半径に対する比率で示すと、表2のような結果が得られた。表2のうち、比較サンプル(Z)以外のサンプルが本発明の実施サンプルであるが、サンプルFは、フィンのセル半径に対する平均長さが長すぎるため、実施例の範囲外とした。

【0044】

【表2】

サンプル種類	照射時間(分)*1		フィンの平均長さ (セル半径に対する%)
	表	裏	
Z(比較用)	(爆発処理)		0
A	2.0	2.0	10
B	0.8	0.8	15
C	0.2	0.2	23
D	1.6	...	13
E	0.4	...	20
F(比較用)	0.1	0.1	35

*1:シート上にスリットを置き、UVの照射場所をシートが定速で流れるようにし、照射スリット間の滞在時間を照射時間とした。

【0045】(実施例2) 実施例1で作製した破膜された発泡ウレタンを用いて、以下の方法で金属多孔体を作製した。

製法a:破膜された発泡ウレタンの骨格にカーボンペーストを絞りロールを用いて塗布し、乾燥することにより導電性を付与した。このサンプルを陰極にしてワット浴に漬け、電気Niメッキを施した。その後、還元性雰囲気の中で1000℃で10分間の熱処理により、Niの金属多孔体を得た。

【0046】製法b:破膜された発泡ウレタンの骨格に、無電解Niメッキを施し、導電性を付与した。その後、ワット浴に漬け、電気Niメッキを施して所定のNi量を付与した後、還元性雰囲気の中で1000℃に保ち10分間の熱処理を加え、Niの金属多孔体を得た。

【0047】製法c:破膜された発泡ウレタンを切り取り、容器に納まる大きさとして、これにNiを真空蒸着させた。一旦取り出し、裏返して再度同じ操作を繰り返

し、骨格全体にNiの皮膜を付与した。これをワット浴に漬け、電気Niメッキにより所定のNi量をメッキした。その後、還元性雰囲気中で1000℃、10分の熱処理を加え、Niの金属多孔体を得た。

【0048】製法d:Ni粉末50wt%、液状フェノール樹脂10wt%、カルボキシメチルセルロース2wt%、水38wt%の比率で配合し、サンドミルを用いて10分間混合してスラリー液を作製した。このスラリー液中に破膜された発泡ウレタンを漬け、過剰付着分を絞りロールで除去した後、120℃に保った恒温槽で5分保持し乾燥させた。その後、還元性雰囲気での1050℃に保った炉中で10分間の熱処理を施し、同時に金属粉の焼結を行い、Niの金属多孔体を得た。

【0049】製法e:Fe₂O₃粉末50wt%、液状フェノール樹脂10wt%、カルボキシメチルセルロース2wt%、水38wt%の比率で配合し、サンドミルを用いて10分間混合してスラリー液を作製した。このスラリー液中に破膜された発泡ウレタンを漬け、過剰付着

分を絞りロールで除去した後、120℃に保った恒温槽で5分乾燥させた。その後、還元性雰囲気の下で100℃に保った炉中で10分間の熱処理を行い、同時に還元焼結によりFeの金属多孔体を得た。このFeの多孔体をワット浴に漬け、電気Niメッキ処理し、表面にNi層を形成させ、Fe/Niの2層構造を有する金属多孔体を得た。

【0050】以上の製法と、実施例1で得た破膜された*

* 発泡ウレタンの選択により、いくつかのサンプルの基本特性を測定した結果を表3に示す。この結果から通常用いられている爆発法による発泡ウレタンを用いた金属多孔体の基本特性と遜色ないものであることがわかる。ここで、サンプルの名称は、発泡ウレタンサンプル種-金属処理の手段の順である。

【0051】

【表3】

サンプル種類	面密度 (g/m ²)	傾斜 形状	電気抵抗 *1		引張強度 *2	
			(mΩ/100mm)	判定	(kg/15mm)	判定
Z-a (比)	Ni: 500	---	45	○	3.2	○
A-a	Ni: 500	図4b	43	○	3.5	○
B-a	Ni: 500	図4b	41	◎	4.3	◎
F-a (比)	Ni: 500	図4b	37	◎	4.9	◎
B-b	Ni: 500	図4b	41	◎	4.1	◎
A-c	Ni: 500	図4b	43	◎	3.9	◎
C-d	Ni: 500	図4b	40	◎	4.2	◎
Z-e (比)	Fe: 500 Ni: 50	---	48	○	3.1	○
D-e	Fe: 500 Ni: 50	図4a	43	○	3.9	◎
E-e	Fe: 500 Ni: 50	図4a	42	○	4.1	◎

*1: 幅10mmのサンプルに1A定電流を流して100mm間の電圧を測定し抵抗値を計算

*2: 平行部15mmのサンプルを10kg引張試験機で測定

*3: 判定の判断 ◎: 良好 ○: 使用上問題ない ×: 不可

【0052】(実施例3) 実施例1で作製した発泡ウレタンを実施例2の製法で作製した金属多孔体のうち、表3で基本特性を評価したサンプルを選択し、電池用ニッケル極を製造した。活物質に水酸化ニッケルを主とするペーストを用い、金属多孔体に充填し、表面を平滑にしてから120℃で1時間乾燥した。このシートを1000kg/cm²の加圧と裁断で縦長さ280mm、横幅180mm、厚さ0.6mmの大きさにし、ニッケル極とした。

【0053】このニッケル極5枚と、相手極として公知のMmNi(ミッシュメタルニッケル)系水素吸蔵合金極5枚、親水処理ポリプロピレン不織布セパレータを用いて角型密閉形ニッケル-水素電池を構成した。電解液には、比重1.3の苛性カリ水溶液に20g/lの水酸

化リチウムを溶解して用いている。

【0054】出来上がった電池を一旦充電してから、放電電流10Aと150Aの際の放電電圧(V)と容量(Ah)を調べた。又、寿命試験として、10A放電において500サイクル後の容量維持率(%)を評価した。結果を表4に示す。比較用サンプルのZ-aとZ-eにおいては、活物質は多く充填できるが、活物質と金属骨格の距離が大きくなるため、集電効率が低下する。従って高電流を一気に放電する際に放電容量が9.3~9.4Ahと低下する現象となる。放充電を繰り返すと、同様に容量維持率が低下する傾向になる。サンプルF-aに付いては、フィンが全体に多く残っていることから、活物質を充填する際に抵抗が大きく、充填量が少ない結果となる。従って充電容量も少なく、結果として放電容

量が少ないので不適当である。この判定から、本発明になる金属多孔体は、従来の製品より一段と改良された電池用極板として有効であり、特に高電流を一度に放電する際及び、充放電の繰り返し操作において寿命が延び、*

* 効果を発するものである。

【0055】

【表4】

サンプル種類	10A放電			150A放電			500(19)回の 容量維持率	
	V	Ah	判定	V	Ah	判定	(%)	判定
Z-a (比)	1.20	98	○	1.06	89	○	86	○
A-a	1.22	103	◎	1.10	95	◎	87	○
B-a	1.25	109	◎	1.15	102	◎	93	◎
F-a (比)	1.26	91	x	1.20	82	x	93	◎
B-b	1.24	107	◎	1.19	95	◎	92	◎
A-c	1.23	106	◎	1.18	93	◎	90	◎
C-d	1.26	110	◎	1.20	98	◎	94	◎
Z-o (比)	1.20	98	○	1.05	86	○	85	○
D-e	1.23	105	◎	1.16	94	◎	91	◎
E-o	1.25	107	◎	1.19	96	◎	93	◎

○: 判断基準 ◎: 良好 ○: 可 x: 不適

【0056】

【発明の効果】このように、本発明になる金属多孔体は、均一にできた金属多孔体と異なり、使用方法により特別な性能を引き出すものであり、金属発泡体の骨格部にあるフィンと、金属のセル膜による表面積の増加効果が、その効果の要因であることは記載の通りである。また、中央部若しくは片側に集中させた金属密度の高い部分は、電池用基板の作製時に金属集電体となり、そこから徐々に金属の網が広がり、活物質で発生した電力を効率よく集電させ得る構造となるので、2次電池の使用特性である充放電の繰り返し時の容量維持に効果を発揮し、さらには一気到大電流を取り出す際にも、都合の良い構造となっているので、特に効果的である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の素材となる発泡ウレタンの、フィン部を有する骨格の解説図である。

【図2】従来の金属多孔体の素材である発泡ウレタンの骨格の解説図である。

【図3】本発明のフィン部の長さの基準となるセル半径の解説図である。

【図4】本発明の素材となる傾斜構造を持った発泡ウレタンの説明図である。

(a) 一方向に傾斜構造を取る例である。

(b) 中央部が表面積の大きい構造となる例である。

【図5】本発明の素材となる傾斜構造を持った発泡ウレタンの部分拡大図である。

(a) セル膜がわずかに残る部分。

(b) セル膜が初期の20～60%程度残る部分。

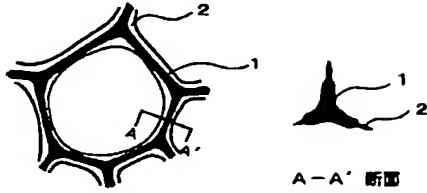
(c) セル膜が初期の70%以上残る部分。

【符号の説明】

1. 骨格
2. フィン部
3. セル膜
4. セル膜がわずかに残る部分
5. セル膜が初期の20～60%程度残る部分
6. セル膜が初期の70%以上残る部分
7. 骨格
8. フィン部
9. セル膜
10. 空孔

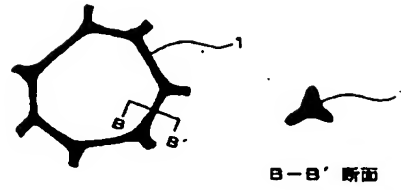
【図1】

(本発明)



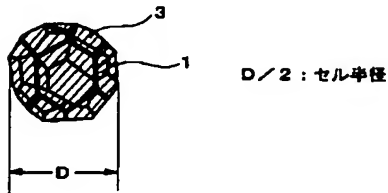
【図2】

(従来技術)



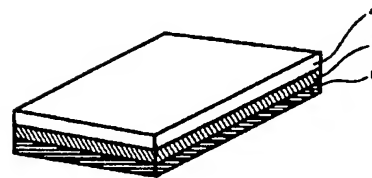
【図3】

(セルの解説)

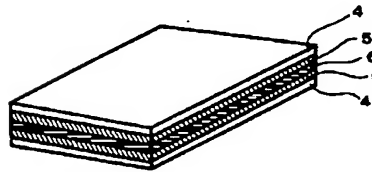


【図4】

(a)

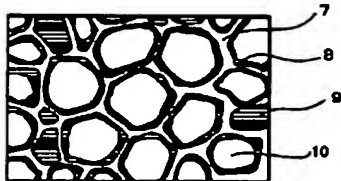


(b)

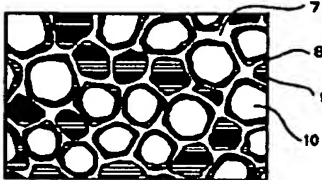


【図5】

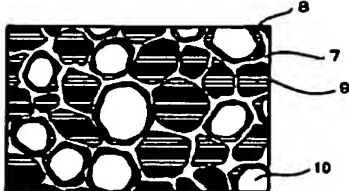
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

(72)発明者 原田 敬三
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
 電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 山中 正策
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
 電気工業株式会社伊丹製作所内